

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011227495

WPI Acc No: 1997-205398/ 199719

XRAM Acc No: C97-066037

Rubber mixts. which can be vulcanised without reversion - contg. rubber, dithio-phosphoric acid polysulphide with alkyl gps., and metal alkyl dithiophosphate and/or mercapto-benzothiazole

Patent Assignee: RHEIN-CHEMIE RHEINAU GMBH (RHEI )

Inventor: GRAF H; SCHAEFER V; SCHULZ H; STEGER L

Number of Countries: 006 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 767205	A1	19970409	EP 96115270	A	19960924	199719 B
DE 19537236	A1	19970410	DE 1037236	A	19951006	199720
JP 9111040	A	19970428	JP 96278576	A	19961001	199727

Priority Applications (No Type Date): DE 1037236 A 19951006

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; DE 4027114; EP 104157; US 3629210

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP 767205	A1	G	7 C08K-005/5398	
-----------	----	---	-----------------	--

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

DE 19537236	A1	8 C08L-021/00
-------------	----	---------------

JP 9111040	A	5 C08L-007/00
------------	---	---------------

Abstract (Basic): EP 767205 A

Vulcanisable rubber mixt., contg. natural and/or synthetic rubber together with (based on the amt. of rubber) 0.1-10 wt% of a dithiophosphoric acid polysulphide with 4-12C alkyl gps., 0.5-8 wt% metal alkyl dithiophosphate and/or mercaptobenzthiazole and opt. conventional additives.

ADVANTAGE - Provides rubber mixts. which can be vulcanised without reversion.

Dwg.0/0

Title Terms: RUBBER; MIXTURE; CAN; VULCANISATION; REVERSION; CONTAIN; RUBBER; DI; THIO; PHOSPHORIC; ACID; POLYSULPHIDE; ALKYL; GROUP; METAL; ALKYL; DI; THIOPHOSPHATE; MERCAPTO; BENZOTHIAZOLE

Derwent Class: A11; E11; E13

International Patent Class (Main): C08K-005/5398; C08L-007/00; C08L-021/00

International Patent Class (Additional): C08J-003/24; C08K-005/46; C08K-005/47

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-B; A07-A02A; A11-C02A; E05-G09A; E05-L03D;





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 767 205 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
09.04.1997 Patentblatt 1997/15

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08K 5/5398, C08L 21/00

(21) Anmeldenummer: 96115270.9

(22) Anmeldetag: 24.09.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT

- Graf, Hans-Joachim, Dr.  
68219 Mannheim (DE)
- Schulz, Hartmut, Dr.  
69121 Heidelberg (DE)
- Steger, Lothar, Dr.  
81545 München (DE)

(30) Priorität: 06.10.1995 DE 19537236

(71) Anmelder: Rhein Chemie Rheinau GmbH  
68219 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:  
• Schäfer, Volker, Dr.  
67122 Altrip (DE)

(74) Vertreter: Jochum, Axel et al  
c/o Bayer AG,  
Konzernverwaltung RP,  
Patente Konzern  
51368 Leverkusen (DE)

(54) Revisionsfreie Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk durch Beschleunigung mit Dithiophosphat

(57) Vulkanisierbare Kautschukmischung enthaltend natürlichen und/oder synthetischen Kautschuk, 0,1 bis 10 Gew.-% Dithiophosphorsäurepolysulfid mit C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, 0,5 bis 8 Gew.-% Metallalkyldithiophosphat und/oder Mercaptobenzthiazol, sowie gegebenenfalls übliche Zusätze.

EP 0 767 205 A1

**Beschreibung**

Bei der Schwefelvulkanisation von CC-Doppelbindungen enthaltenden Kautschuken, insbesondere Naturkautschuk, wird Reversion beobachtet, d.h. ein Rückgang der Vernetzung, der nach Überschreiten des Vulkanisationsoptimums je nach Vulkanisationssystem mehr oder weniger schnell auftritt. Der Rückgang der Vernetzung bewirkt einen Abfall der mechanischen Eigenschaften. Im Vulkanimeterversuch wird der Einfluß von Wärme auf den Spannungswert der Vulkanisate angezeigt. Daraus kann man auf die Wärmebeständigkeit der Vulkanisate schließen und aus dieser wiederum auf die Reversion.

Untersuchungen zeigen, daß die Reversionsneigung vom gewählten Beschleuniger abhängig ist. Zur Minimierung der Reversion stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung:

## 1. Zufügen einer Säure zur Kautschukmischung

Die Säure reagiert mit unter den Vulkanisationsbedingungen aus den Beschleunigern freigesetzten Aminen zum Salz, so daß das möglicherweise für die Reversion mitverantwortliche Amin eliminiert wird, soweit Salzbildung erfolgt.

## 2. Gezielte Auswahl und Zusammenstellung von Vulkanisationsbeschleunigern, die eine sehr geringere Reversion ergeben

Beispiele für solche Beschleuniger sind Mercaptobenzthiazol und Zinkdithiophosphat. Weil die damit erzielte Vulkanisationsgeschwindigkeit nicht ausreicht, können beide aber nicht alleine eingesetzt werden, sondern nur in Kombination mit einem weiteren Beschleuniger, z.B. Sulfenamid. Durch die Kombination von zwei Beschleunigern wird die Reversion zwar vermindert, aber nicht beseitigt.

## 3. Einsatz von "Reparatur-Substanzen"

Solche Substanzen sollen das durch die Reversionsreaktion partiell zerstörte Netzwerk reparieren. Über den Mechanismus ist praktisch nichts bekannt. Die beobachteten Effekte sind gering.

## 4. Ersatz eines Teils des Schwefels durch einen Schwefelpreßer

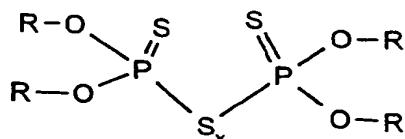
Hierdurch sollen vermehrt oligo-sulfidische Netzbrücken, denen eine erhöhte Stabilität zugeschrieben wird, an Stelle der poly-sulfidischen entstehen, aber die dynamische Beständigkeit der so erhaltenen Vulkanisate ist beeinträchtigt. Zudem liefern die auf dem Markt befindlichen Schwefelpreßer bei der Vulkanisation aminische Spaltprodukte, die Reversion verursachen können und damit den Effekt zunichte machen.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß ein Vulkanisationssystem aus einem Dithiophosphorsäurepolysulfid mit C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen und einem Metallalkyldithiophosphat und/oder einem Mercaptobenzthiazol natürlichen und synthetischen Kautschuk reversionsfrei vulkanisiert.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine vulkatisierbare Kautschukmischung enthaltend natürlichen und/oder synthetischen Kautschuk und, jeweils bezogen auf die Kautschukmenge, 0,1 bis 10 Gew.-% Dithiophosphorsäurepolysulfid mit C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, 0,5 bis 8 Gew.-% Metallalkyldithiophosphat und/oder Mercaptobenzothiazol sowie gegebenenfalls übliche Zusätze.

Erfindungsgemäß Kautschuke sind z. B. Naturkautschuk und Synthesekautschuke wie Polybutadien, Butadien-Styrol-Copolymerisate und Nitrilkautschuk z.B. Butadien/Acrylnitrit Copolymerisate.

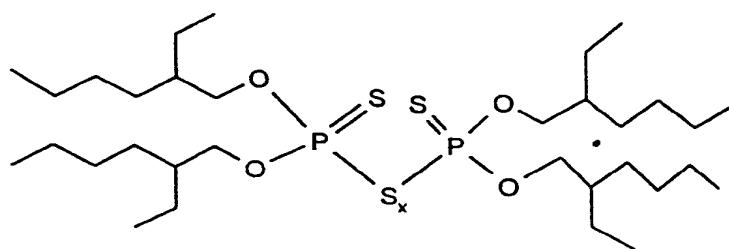
Geeignete Dithiophosphorsäurepolysulfide mit C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen entsprechen beispielsweise der Formel



R = C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl  
x = 1 bis 10

Geeignete Vertreter sind z.B.

5

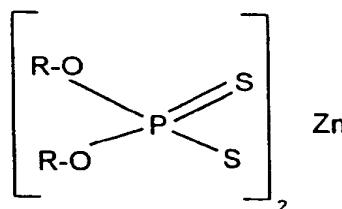


10

15  $x = 1$  bis 10

Metallalkyldithiophosphate im Sinne der Erfindung sind Verbindungen der Formel

20



25

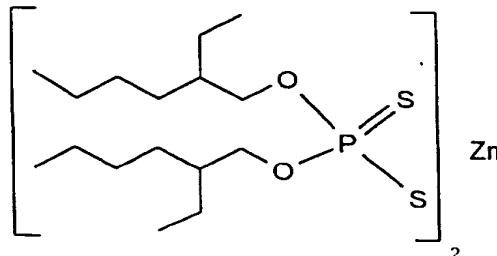
30

$R = C_4-C_{12}$  Alkyl

Ein geeigneter Vertreter ist z.B.

35

40



45

Bevorzugt verwendet man Dithiophosphorsäurepolysulfide in Mengen von 1,0 bis 9, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk. Die Metallalkyldithiophosphate bzw. Mercaptobenzthiazole werden bevorzugt in Mengen von 1 bis 7, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt. Das Mengenverhältnis Dithiophosphorsäurepolysulfid zu Metallalkyldithiophosphat bzw. Mercaptobenzthiazol ist bevorzugt 0,25 bis 0,5.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können in üblicher Weise bei Temperaturen bis 200°C für eine Zeit von 1 bis 20 min vulkanisiert werden.

55 **Beispiel 1**

Es werden Kautschukmischungen hergestellt und unter Luftausschluß bei 150°C und bei 180°C für die gleiche Zeit vulkanisiert. Die Mischungen und das Ergebnis sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Zahlenangaben für die Stoffe sind Gewichtsteile.

Es werden Schwefelspender, die unter den üblichen Vulkanisationsbedingungen Amine abspalten können, verglichen mit den erfundungsgemäßen Schwefelspendern. Es wird ein Vulkanisationssystem gewählt, welches keinen freien Schwefel enthält, um die bei Vulkanisation mit Schwefel auftretenden Einflüsse der Schwefelbrückenstruktur, die in der Literatur beschrieben sind und in der Praxis beobachtet werden, auszuschließen.

Der Modul 300 ist als Indikator für die Reversion geeignet. Schwefelspender, die Amine abspalten können (A2, B1, C3) zeigen bei Überheizen um 30°C einen Abfall des Modul 300 um 40 bis 50 %, während der erfundungsgemäße Schwefelspender keine Veränderung des Modul 300 erkennen lässt (D5). Bei Austausch des Zinkalkylthiophosphates gegen das Isooctylaminsalz der Dithiophosphorsäure beträgt der Abfall des Modul 300 nur 30 % (F6). Das bedeutet, daß Aminsalze eine geringere Reversion verursachen als die Amine, die, wie bekannt, aus den in A2, B1 und C3 verwendeten Schwefelspendern abgespalten werden. Ein Auffangen dieser Amine mit Säuren, beispielsweise Stearin-säure, verhindert daher die Reversion nicht ausreichend.

Die Bestimmung des Druckverformungsrests (DVR) ist die Kombination einer mechanischen Prüfung mit einer Hitzealterung, wobei eine Kraft bei erhöhter Temperatur auf die Probe einwirkt. Die Messung des DVR bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt im Falle der Vernetzung mit Dithiodimorpholin (DTDM) beim Vergleich der bei 180°C vulkanisierten Proben mit den bei 150°C vulkanisierten Proben einen Anstieg von ca. 60 bis 30 %, je nach Prüftemperatur und -dauer (A2), im Falle der Vernetzung mit Dithiocaprolactan (DTDC) einen Anstieg um 20 bis 10 % (B1, C3), wogegen der erfundungsgemäße Schwefelspender eine Verbesserung der DVR-Werte um 15 bis 3 % ergibt, die sich bei Austausch des Zinkdithiophosphates durch das Aminsalz der Dithiophosphorsäure auf 10 bis 0 % verringert (F6).

Der Vergleich der Versuche D5 und F6 zeigt, daß sich bei Ersatz des Zinkdithiophosphats durch ein Dithiophosphorsäure-Aminsalz der Modul 300 bei höherer Vulkanisationstemperatur deutlich verringert. Dies läßt darauf schließen, daß der negative Einfluß von Aminen auch durch Salzbildung nicht vollständig unwirksam gemacht werden kann.

Tabelle 1

Versuch	a2		b1		c3		d5		f6	
Naturkautschuk	100		100		100		100		100	
Ruß	35		35		35		35		35	
Zinkoxid	5		5		5		5		5	
Stearinsäure	1		1		1		1		1	
Dithiodimorpholin	2		-		-		-		-	
Dithiocaprolactam	-		3		3		-		-	
Bis(O,O-2-ethylhexylthiophosphoryl)-polysulfid	-		-		-		5,8		5,8	
Zinkdi-i-octyl-dithiophosphat	1		1		-		1		-	
Di-i-octyldithiophosphorsäure Aminsalz	-		-		1		-		1	
Vulkanisationszeit [min]	23		18		18		12		12	
Vulkanisationstemperatur [°C]	150	180	150	180	150	180	150	180	150	180
Härte [°Shore A]	40	36	45	38	42	39	45	45	45	45
Elastizität [%]	56	56	57	57	56	55	55	58	55	59
Modul 100 [MPa]	1,0	0,7	1,3	0,8	1,3	0,8	1,4	1,3	1,4	1,2
Modulus 300 [MPa]	5,1	3	6,3	3,2	6,7	3,2	7	7	7,2	5,8
Reißfestigkeit [MPa]	16	8	19	10	20	10	22	18	22	18
Reißdehnung [%]	550	545	550	555	550	560	565	515	560	560
Druckverformungsrest [%]										
24 h / 70°C	30	49	36	43	32	47	29	25	29	27
24 h / 90°C	53	62	55	52	49	54	42	37	43	39
72 h / 90°C	57	73	60	65	56	65	54	51	53	53

Beispiel 2

Es wird ein Vulkanisationssystem ausgesucht, das als zusätzliche Komponente zum Schwefelspender freien Schwefel enthält. Als Vergleichssystem ist ein branchenübliches Standardvulkanisationssystem gewählt, das die Herstellung von Vulkanisaten mit guten bis sehr guten physikalischen und Alterungseigenschaften ermöglicht (5E). Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Vulkanisation bei 150°C bzw. 180°C bei jeweils gleichen Vulkanisationszeiten ergibt für die Vergleichsmischung 5E einen deutlich stärkeren Abfall des Modul 100 als bei den Versuchen 6B, 6C und 6E.

Der DVR-Wert der Vergleichsmischung verschlechtert sich beim überheizten Vulkanisat um 17 %, während bei den Versuchen 6E, 6C und 6B eine Verbesserung von 8-10 % beobachtet wird.

Es muß angenommen werden, daß das Netzwerk beim Überheizen stabiler wird, wodurch es unter den Bedingungen des Druckverformungsversuchs eine geringere Umorientierung zeigt, während es beim Versuch 5E durch Überheizen destabilisiert wird.

Dies zeigt sich auch bei der Heißluftalterung. Während bei Versuch 5E die Härte nahezu unverändert ist, mit einer Tendenz zur Erweichung, steigt bei den Versuchen 6E, 6C und 6B die Härte im Mittel um ca. 8°ShA an. Dieser Tendenz kann durch Dotierung mit geeigneten Aminen entgegen gewirkt werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Versuch	5E	6E	6C	6B
Naturkautschuk	100	100	100	100
Ruß	50	50	50	50
Napthen.Öl	5	5	5	5
Zinkoxid	5	5	5	5
Stearinsäure (Gew.-Teile.)	1	1	1	1
S-80 (Schwefel 80%)	0,5	0,5	0,5	0,5
TBBS-80	0,8	-	-	-
OTOS	1,2	-	-	-
SDT-70	-	9	9	9
ZDODP-70	-	1	0,5	-
MBTS-80	-	-	0,5	1
Vulkanisationszeit [min]	13	16	18	12
Vulkanisationstemperatur [°C]	150	180	150	180
Harte [°Shore A]	61	56	56	54
Elastizität [%]	63	61	63	59
Modul 100 [MPa]	3,8	2,6	3,3	2,2
Modul 500 Nm [MPa]	15,8	8,1	17	7,8
Reißfestigkeit [MPa]	20	19	19	18
Reißdehnung [%]	315	355	350	400
Druckverformungsrest [%]				
24 h/90°C	17	36	26	16
24 h/100°C	27	32	32	29
24 h/125°C	42	59	42	32
TBBS = N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid				
OTOS = N-Oxidiethylenthiocarbamyl-N-oxidiethylensulfenamid				
SDT = Bis(0,0-2-ethylhexylthiophosphoryl)polysulfid				
ZDODP = Zinkdiisooctyldithiophosphat				
MBTS = Dibenzothiazyldisulfid				

## 55 Patentansprüche

1. Vulkanisierbare Kautschukmischung enthaltend natürlichen und/oder synthetischen Kautschuk und, jeweils bezogen auf die Kautschukmenge, 0,1 bis 10 Gew.-% Dithiophosphorsäurepolysulfid mit C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>Alkylgruppen, 0,5 bis 8 Gew.-% Metallalkyldithiophosphat und/oder Mercaptobenzthiazol, sowie gegebenenfalls übliche Zusätze.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 5270

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 3 629 210 A (APOTHEKER DAVID ET AL) 21. Dezember 1971 * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele 1,2 *	1	C08K5/5398 C08L21/00
X	RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Bd. 62, Nr. 4, 1. September 1989, Seiten 569-584, XP000069621 SWAPAN KUMAR MANDAL ET AL: "EFFECT OF BIS(DISOPROPYL) THIOPHOSPHORYL DISULFIDE AND THIAZOLE-BASED ACCELERATORS IN THE VULCANIZATION OF NR" * Seite 569; Beispiele 3-5; Tabelle II *	1	
A	EP 0 104 157 A (MONSANTO CO) 28. März 1984 * Zusammenfassung; Ansprüche * * Beispiel IV; Tabelle III *	1	
A	DE 40 27 114 A (PHOENIX AG) 28. März 1991 * Zusammenfassung; Ansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)  C08K
Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	21. Januar 1997		Mettler, R-M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

